

PUB-NO: DE003135669A1
DOCUMENT-IDENTIFIER: DE 3135669 A1
TITLE: Moulding composition
PUBN-DATE: March 17, 1983

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
HATZMANN, GUENTER DIPL CHEM DR	DE
AHRENS, WILHELM DIPL CHEM DR	DE
MUELLER, GUENTER	DE

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
BASF AG	DE

APPL-NO: DE03135669
APPL-DATE: September 9, 1981

PRIORITY-DATA: DE03135669A (September 9, 1981)
INT-CL (IPC): C08L027/06, C08L051/04 , C08J005/18
EUR-CL (EPC): C08J005/18 ; C08L027/06
US-CL-CURRENT: 525/239

ABSTRACT:

CHG DATE=19990617 STATUS=O> A moulding composition comprising bulk or suspension PVC (A) and microsuspension (PVC) (B). Component A is a homopolymer or copolymer of vinyl chloride having a K value of from 55 to 65 and makes up from 99.9 to 95 % by weight of the moulding composition. Component B is a polymer of vinyl chloride which is present in a proportion of from 0.1 to 5 % by weight and is prepared in suspension by a batch process, has a mean particle diameter (d50 value of the primary particles) of 0.1 to 2.0 μ m and has a K value of from 75 to 90. The moulding composition may additionally contain conventional graft copolymers based on crosslinked or uncrosslinked rubbers and

conventional additives and is used for the production of films.



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑳ Aktenzeichen:
㉑ Anmeldetag:
㉒ Offenlegungstag:

P 31 35 669.9
9. 9. 81
17. 3. 83

㉓ Anmelder:
BASF AG, 6700 Ludwigshafen, DE

㉔ Erfinder:
Hatzmann, Günter, Dipl.-Chem. Dr., 6908 Leimen, DE;
Ahrens, Wilhelm, Dipl.-Chem. Dr., 4300 Essen, DE; Müller,
Günter, 6715 Lamsheim, DE

DE 3135669 A1

⑤ Formmasse

Formmasse aus Masse- oder Suspensions-PVC (A) und Mikrosuspensions-PVC (B). Die Komponente A ist ein Homo- oder Copolymerisat des Vinylchlorids mit einem K-Wert von 55 bis 65 und macht 99,9 bis 95 Gew.% der Formmasse aus. Die Komponente B ist ein Polymerisat des Vinylchlorids, das in einem Anteil von 0,1 bis 5 Gew.% vorhanden ist und auf diskontinuierlichem Wege in Suspension hergestellt worden ist, einen mittleren Teilchendurchmesser (d_{50} -Wert der Primärteilchen) von 0,1 bis 2 μm aufweist und einen K-Wert von 75 bis 90 besitzt. Die Formmasse kann zusätzlich gegebenenfalls übliche Pfropfmischpolymerisate auf Basis von vernetzten oder unvernetzten Kautschuken und übliche Zusatzstoffe enthalten. Sie wird zur Herstellung von Folien verwendet.

(31 35 669)

DE 3135669 A1

BASF Aktiengesellschaft

O.Z.0050/035404

Patentansprüche

1. Formmasse, enthaltend im wesentlichen eine Mischung
aus

5

A mindestens einem Homo- oder Copolymerisat des
Vinylchlorids mit einem K-Wert von 55 bis 65 in
an einem Anteil von 99,9 bis 95 Gew.%, bezogen
auf A + B,

10

und

B mindestens einem Polymerisat des Vinylchlorids,
in einem Anteil von 0,1 bis 5 Gew.%, bezogen auf
A + B, das auf diskontinuierlichem Wege in
Suspension hergestellt worden ist, einen mitt-
leren Teilchendurchmesser (d_{50} -Wert der Primär-
teilchen) von 0,1 bis 2 μ m aufweist und einen
K-Wert von 75 bis 90 besitzt,
ggf. enthaltend

15

20

C übliche Pfropfmischpolymerisate auf Basis von
vernetzten oder unvernetzten Kautschuken
und/oder

25

D übliche Zusatzstoffe in wirksamen Mengen.

2. Formteile aus Formmassen gemäß Anspruch 1.

3. Verwendung der Formmasse gemäß Anspruch 1 zur Her-
stellung von Folien.

30

Formmasse

Die Erfindung betrifft eine Polyvinylchlorid enthaltende Formmasse, die einen überwiegenden Anteil eines durch
5 Masse- oder Suspensionspolymerisation erhaltenen Polyvinylchlorids niedrigen Molekulargewichts und einen geringen Anteil eines hochmolekularen, auf diskontinuierlichem Wege hergestellten Polyvinylchlorids aufweist.

10 Zum Stand der Technik nennen wir:

- (1) DL-PS 130 260
- (2) DE-OS 27 16 853 und
- (3) H. Kopsch, Kalandertechnik, Carl Hanser Verlag Mün-
15 chen, Wien (1978), S. 152, 153 und 169.

Aus (1) sind Dreiermischungen aus verschiedenen PVC-Sorten, die nach dem Suspensions-, Emulsions- und Mikrosuspensionsverfahren hergestellt worden sind, für die Herstellung von Plastisolen bekannt, Plastisole werden in der
20 Regel zu Weichfolien weiter verarbeitet.

Aus (2) sind Folien mit matter und rauher Oberfläche bekannt, die auf Basis von 2er Mischungen unterschiedliche
25 Molekulargewichte aufweisender PVC-Sorten aufgebaut sind, die nach den bekannten Polymerisationsverfahren hergestellt sein können.

Bei PVC-Hartfolien wird aber in den meisten Fällen, besonders wenn sie für hochtransparente Verpackungen (Becher, Blisterpackungen, Faltschachteln) eingesetzt werden sollen, eine glatte und glänzende Oberfläche angestrebt.
Derartige Folien neigen aber stark zum Verblocken, d.h. zum Verkleben einzelner Folienlagen auf der Rolle oder im
35

5 "Zuschnittstapel, was bei der Weiterverarbeitung der Folien zu erheblichen Störungen führen kann. Diese Blockneigung tritt insbesondere bei glasklaren PVC-Hartfolien auf. Zur Verminderung der Blockneigung wird in (2) der Zusatz geringer Mengen feinkörniger anorganischer Füllstoffe, spezieller Polyacrylate oder von Wachsen auf Basis von Fettsäureamiden zu PVC-Folien empfohlen.

10 Der Zusatz von feinteiligen Füllstoffen, wie Kreide, Silikate, Talkum u.a. setzt zwar die Blockneigung merklich herab, die Zusätze beeinträchtigen jedoch die Transparenz von Folien und führen zur Stippenbildung. Außerdem wird durch harte Füllstoffpartikel leicht die Oberfläche der kratzempfindlichen PVC-Folie beschädigt. Wachse auf Basis
15 von Stearinsäureamid sind in PVC-Hartfolien nur bedingt wirksam; zudem verschlechtern sie die thermische Stabilität der Folie sowie deren Bedruckbarkeit. Handelsübliche Antiblockmittel auf Basis von Polyacrylaten (vgl. Technisches Merkblatt 02/1975/M 3 von Rohm und Haas) können
20 als inhomogene Einlagerung in der Folie erkannt werden und beeinträchtigen beispielsweise die optische Qualität von PVC-Hartfolien.

25 Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein Antiblockmittel vorzuschlagen, das die vorstehenden Nachteile nicht aufweist. Diese Aufgabe wird durch die im Patentanspruch 1 genannten Maßnahmen gelöst.

Komponente A:

30 Als Komponente A der erfindungsgemäßen Formmasse kommt handelsübliches, in Suspension oder Masse hergestelltes Polyvinylchlorid in Betracht, das K-Werte im Bereich von 55 bis 65 aufweisen kann (K-Wert nach Fikentscher, vgl.
35 DIN 53 726). Anstelle von Homopolymerisaten des Vinyl-

- chlorids können auch Copolymerisate angewendet werden, die vorzugsweise nicht über 15 Gew.% an mit Vinylchlorid copolymerisierbaren Monomeren wie Vinylidenchlorid, Vinyl-
5 ester, vorzugsweise Vinylacetat oder Vinylpropionat, Acryl- und Methacrylsäurealkylester, Acrylnitril, Styrol und Olefine aufweisen können. Die erfindungsgemäße Form-
masse soll 99,9 bis 95 Gew.%, vorzugsweise 99,9 bis
99 Gew.%, bezogen auf A + B, der Komponente A enthalten.
- 10 Die Herstellung der Komponente A der erfindungsgemäßen Formmasse, d.h. von PVC, ist beispielsweise in Kainer "Polyvinylchlorid und Vinylchlorid-Mischpolymerisate",
Springer-Verlag (1965), S. 12ff beschrieben. Als Homo-
15 polymerisate oder Copolymerisate des Vinylchlorids in dem vorstehend beschriebenen Sinne können auch Mischungen von Homo-Polymerisaten oder von Homo- mit Copolymerisaten
verstanden werden. Bevorzugt wird jedoch die Verwendung
von Homopolymerisaten des Vinylchlorids und zwar in weich-
20 zugswiese harten oder mittelharten PVC-Folien üblich ist.

Komponente B:

- Als Komponente B der erfindungsgemäßen Formmasse wird vor-
zugsweise mindestens ein Homopolymerisat des Vinylchlo-
25 rids, das einen K-Wert nach Fikentscher (DIN 53 726) von 75 bis 90 aufweist, verwendet. Bei diesem Polymerisat
handelt es sich um ein auf diskontinuierlichem Wege in
Suspension hergestelltes PVC, das einen mittleren Teil-
30 chendurchmesser (d_{50} -Wert der Primärteilchen) im Bereich von 0,1 bis 2 μ m aufweist. (Der d_{50} -Wert wird durch Auswer-
tung von Elmi-Aufnahmen bestimmt.) [Dies ist ein üblicher-
weise für die Plastisolzubereitung geeignetes Polymerisat,
das nach dem Mikrosuspensionsverfahren hergestellt wird.
35 Vgl. US-PS 3 980 603 bezüglich der Definition.] Dem Fach-

000001

3135669

BASF Aktiengesellschaft

- 4 - 5 -

O.Z.0050/035404

mann ist bekannt, wie solche Polymerisate hergestellt werden, vgl. DE-AS 10 50 062 bzw. DE-AS 21 25 586. Die Komponente B der erfindungsgemäßen Formmasse ist bevorzugt ein Homopolymerisat des Vinylchlorids und weist insbesondere K-Werte von 75 bis 80 auf. Es wird in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.%, bezogen auf die Formmasse aus A + B, angewendet. Besonders bevorzugt werden Mengen von 0,1 bis 1,0 Gew.%. Wesentlich für die Wirksamkeit der Komponente B der erfindungsgemäßen Formmasse ist neben dem hohen K-Wert vor allem auch die Latex-Teilchengröße (Primärteilchen) in dem beanspruchten Bereich. Die Aufarbeitung von Mikrosuspensions-PVC erfolgt im allgemeinen durch Sprühtrocknen, wobei agglomerisierte Teilchen im Bereich von 20 - 60 µm gebildet werden. Diese Agglomerate sind ebenfalls anwendbar, da sie wieder in Primärteilchen zerfallen können. Ein Zusatz von Vinylchlorid-Polymerisaten mit niedrigeren als den beanspruchten K-Werten zeigten praktisch keine Wirksamkeit mehr; Polymerisate mit K-Werten oberhalb von 90 und kleinen Latexteilchen wirken erst bei Anwendung wesentlich höherer Konzentrationen und führen dann schon zu Beeinträchtigungen des Verarbeitungsverhaltens der Formmasse. Es konnte vom Fachmann nicht vorhergesehen werden, daß speziell die beanspruchte Komponente B der Formmasse zur Lösung der Aufgabe beiträgt, insbesondere da eine Vermischung von Standard-PVC mit PVC höheren Molekulargewichts zu der bekannten starken Stippenbildung führt.

Komponente C:

Die erfindungsgemäße Formmasse kann ggf. zusätzlich zu den Komponenten A und B übliche Ppropfmischpolymerisate auf Basis von vernetzten oder unvernetzten Kautschuken enthalten. Die für die Abmischung mit PVC in Frage kommenden Ppropfmischpolymerisate sind nach Art und anzuwendender

01.09.81

Menge dem Fachmann bekannt. Es handelt sich um Pffropfmischpolymerisate, die wenigstens ein Monomeres aus der Gruppe der vinylaromatischen Monomeren, z.B. Styrol und Homologe, und der Gruppe der ethylenisch ungesättigten Monomere, z.B. Acrylnitril, in üblichen Mengen auf wenigstens einen, ggf. vernetzten Kautschuk aus der Reihe von Polybutadien, Polyacrylaten oder EPDM-Kautschuken in üblichen Mengen aufgepfropft enthalten. Die verwendeten Kautschuke können ggf. unter Zuhilfenahme üblicher Vernetzungsmittel in üblichen Mengen, vorzugsweise in Emulsion, hergestellt worden sein. Auch Mischungen der genannten Kautschuke bzw. Copolymerisate können als Pffropfgrundlage für die Herstellung von Pffropfmischpolymerisaten angewendet werden.

15 Komponente D:

Die erfindungsgemäße Formmasse kann zusätzlich zu den Pffropfmischpolymerisaten C übliche Zusatzstoffe D enthalten. Als übliche Zusatzstoffe seien genannt Stabilisatoren, Gleitmittel, Farbstoffe, Antioxidantien und dgl. die insbesondere für die Folienherstellung verwendet werden. Die wirksamen Mengen sind dem Fachmann bekannt.

Die Herstellung der Formmasse kann durch Mischen der Komponenten A, B und der ggf. anzuwendenden Komponente C und/oder D erfolgen. Dies geschieht zweckmäßigerweise unmittelbar vor der Verarbeitung durch Vermischen der pulverförmigen Komponenten A und B der Mischung. Man kann auch die Komponente B in Form einer wäßrigen Dispersion der Komponente A beimischen. Im letzteren Falle muß dann während der Verarbeitung durch geeignete Maßnahmen das miteingebrachte Wasser noch entfernt werden. Selbstverständlich kann der Zusatz der Komponente B der erfindungsgemäßen Formmasse auch bereits während der Herstellung der Komponente A der erfindungsgemäßen Formmasse z.B.

durch Zusatz der Dispersion von B zum Polymerisations-
ansatz oder zum noch feuchten Polymerisat erfolgen, um
eine möglichst gute Verteilung zu erreichen. Schließlich
kann die Komponente B der erfindungsgemäßen Form-
5 masse auch in Form einer Vormischung mit einem ggf. an-
zuwendenden Pfropfmischpolymerisat C und unter Verwendung
üblicher Zusatzstoffe D der Komponente A zugesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Formmassen können nach dem bekannten
10 Verfahren der Thermoplastverarbeitung verarbeitet werden,
z.B. durch Extrudieren, Spritzgießen, Kalandrieren, Hohl-
körperblasen, Pressen oder Sintern. Bevorzugt werden die
Formmassen durch Extrudieren und Kalandrieren zu Folien
verformt. Die dabei erhaltenen Folien sind bei richtiger
15 Wahl der Zusatzstoffe glasklar und stippenfrei und zeigen
keine oder nur noch sehr geringe Blockneigung. Eine Beein-
trächtigung der thermischen oder mechanischen Eigenschaf-
ten durch die Komponente B der erfindungsgemäßen Formmasse
ist nicht gegeben.

20 Für die in den Beispielen und Vergleichsversuchen be-
schriebenen Formmassen wurden die nachfolgenden Kompo-
nenten verwendet:

25 Es wurde von einem handelsüblichen, in Suspension herge-
stellten Homopolymerisat des Vinylchlorids mit einem
K-Wert nach Fikentscher von 60 (gemessen nach DIN 53 726)
als Komponente A ausgegangen; als Komponente B diente ein
in Mikrosuspension hergestelltes PVC, das einen K-Wert von
30 84 und einen mittleren Teilchendurchmesser d_{50} von 0,8 μ m
(enge Verteilung) aufwies. Als Verarbeitungshilfsstoffe
(Komponente D) wurden jeweils 1 Gew.-% Di-n-octylzinn-bis-
-2-ethylhexylthioglykolat, 0,8 Gew.-% Glycerindioleat und
0,2 Gew.-% Wachs E (bezogen auf A + B = 100) verwendet.

35



Die erfindungsgemäße Formmasse wird anhand der nachstehenden Beispiele und Vergleichsversuche erläutert. Alle Angaben über Prozente und Teile beziehen sich, wenn nichts anderes vermerkt ist, auf das Gewicht.

5

Beispiele 1 - 4 und Vergleichsversuch

Die in der Tabelle genannten Mengen an Komponente A + B wurden in einem üblichen Schnellmischer (Heiz-Kühlmischerkombination) unter Zusatz des Verarbeitungshilfsmittels vermischt. Die so erhaltenen Formmassen wurden in einem Planetwalzenextruder (PWE 100) bei etwa 160°C vorplastifiziert und dann auf einem 4-Walzen-Kalander mit übereinander angeordneten Walzen, die auf Temperaturen von 195°C, 198°C, 200°C, 195°C (in Laufrichtung gesehen) aufgeheizt waren, in bekannter Weise zu etwa 250 µ dicken Folien ausgeformt.

Die dabei erhaltenen Folien waren alle glasklar. Die Qualität der Folienoberflächen wurde visuell beurteilt. Die Neigung zum Verblocken wurde direkt an der Kalanderanlage vor Aufwickeln der Folie bestimmt und zwar in folgender Weise:

Aus der Folienbahn wird ein Streifen von 15 x 10 cm geschnitten (längere Seite in Folienlaufrichtung) und auf einer Metallplatte mit einer Fläche von 10 x 10 cm befestigt, so daß auf einer Seite ein Stück des Folienstreifens frei übersteht. Dieses Ende wird mit einer Federwaage verbunden, die an geeigneter Stelle der Anlage (Querverstrebung) befestigt ist. Der Folienstreifen wird dann auf die laufende Folienbahn aufgelegt und die zum Überwinden der Haftreibung erforderliche Kraft an der Federwaage abgelesen. Der dabei auftretende Maximalwert wird als Blockwert bezeichnet. Die bei den einzelnen Beispielen gemessenen Werte sind in der Tabelle aufgeführt.

5

10

15

20

25

30

35

Tabelle

Beispiel	Zusammensetzung der Formmasse Komponente A [%]	Komponente B [%]	Blockwert [g]	Folienoberfläche
1	99,5	0,5	150	glatt, glänzend
2	99,9	0,1	450	" "
3	99,0	1,0	75	glatt, schwach matt
4	99,7	0,3	150	" "
Vergleichs- versuch	100	-	500	glatt, glänzend